

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-161878

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

H01L 23/29

H01L 23/31

C08K 3/04

C08K 5/00

C08L 63/00

(21)Application number : 05-303139

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1993

(72)Inventor : OTA MASARU

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To whiten the printing of a YAG laser mark, and get YAG laser mark property clear in contrast by making all compositions contain a specified quantity of carbon black and a specified quantity of blue colorant.

CONSTITUTION: Epoxy resin composition for sealing a semiconductor has epoxy resin, a hardener, an inorganic filler, a hardening accelerator, a carbon black, and a blue colorant for its mandatory ingredients. Especially, for the carbon black and the blue colorant, this contains carbon black 50nm. or over long by 0.2-1.0wt. % and the blue colorant by 0.005-0.3wt. % in all compositions of 100wt. %. Moreover, this hardener shows excellent laser marking property, and clear marking can be gotten. Hereby, the printing of a good YAG laser mark, which has been not obtained conventionally, can be gotten, so this has an effect on the shortening of process and the cut down of cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

DERWENT-ACC-NO: 1995-258769

DERWENT-WEEK: 199534

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for sealing semiconductor device
for laser marking- comprises epoxy! resin, curing agent,
inorganic filler, curing accelerator and carbon@ black
and blue colouring agent, for white colour letters

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO LTD[SUMB]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0303139 (December 2, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07161878 A	June 23, 1995	N/A	005	H01L 023/29

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07161878A	N/A	1993JP0303139	December 2, 1993

INT-CL (IPC): C08K003/04, C08K005/00, C08L063/00, H01L023/29,
H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07161878A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises (A) epoxy resin, (B) curing agent, (C) inorganic filler,
(D) curing accelerator, and (E) carbon black average particle size of at least
50 nm, and blue colouring agent. 100 Wt.% of the total compsn. contains
0.2-1.0 wt.% of the carbon black, and 0.0050.3 wt.% of the blue colouring
agent.

USE - The epoxy resin compsn. is used for sealing of semiconductor device,
suitable for YAG laser marking.

ADVANTAGE - Letters marked on the sealing by the YAG laser marking has white
colour, and clear contrast, as opposed to themarking made with conventional
technique.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR DEVICE LASER MARK
COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN CURE AGENT INORGANIC FILL CURE
ACCELERATE CARBON@BLACK BLUE COLOUR AGENT WHITE COLOUR LETTER

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-D01; A08-E02; A08-E04; A08-R01; A11-C04A; A11-C04E;
A12-E04; A12-E07C; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; R00620 G1116 G1105 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D87 F31
F30 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; P0497 P0464 P0226 P0282 M2175 D01
D18 ; H0011*R ; M9999 M2073 ; L9999 L2391; L9999 L2073 ; S9999
S1536*R ; S9999 S1434

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the semi-conductor closure resin constituent excellent in YAG laser marking nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the semiconductor device by which the plastics closure was carried out was conventionally marked in special thermosetting or UV hardening type ink, marking and its hardening take time amount, and since the handling of ink is not still easier, either, the electronic-parts manufacturer who adopts a laser mark is increasing recently. Since printing to the epoxy resin mold-goods front face by the short-time exposure of the laser light of YAG or CO₂ is the approach of it being excellent in workability and moreover finishing for a short time rather than marking in ink, it is an approach with many merits for an electronic-parts manufacturer. However, when laser marking is carried out to the closure mold-goods front face of the semiconductor device closed using the conventional closure resin constituent, since printing is moreover yellow, the readout of printing is difficult [the contrast of the part which carried out marking, and the part which has not carried out marking is indistinct, and]. Although Kamiichi of the resin constituent for the semi-conductor closures with which an effective coloring agent is already developed and clear printing is obtained is carried out about the CO₂ laser mark, about the YAG laser mark, carbon black effective for YAG laser mark nature is studied variously. For example, according to JP,2-127449,A, "the carbon black whose carbon content is 99.5 % of the weight or more and whose hydrogen content is 0.3 or less % of the weight" is made effective for this purpose. However, the marking contrast after carbon black vaporizes is not yet enough, and the resin constituent for the semi-conductor closures which clear printing is not obtained but has the outstanding laser mark nature is demanded.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of having examined the mechanism of laser marking nature, going back even to each raw material of a closure resin constituent further and inquiring wholeheartedly, by using a blue system coloring agent together with the carbon black whose mean diameter is 50nm or more, this invention person used to find out that greatest effectiveness is in the improvement in contrast of an YAG laser mark, and used to result in this invention.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention is set to the resin constituent which uses as an indispensable component the carbon black the (A) epoxy resin, the (B) curing agent, (C) inorganic filler, the (D) hardening accelerator, and whose (E) mean diameter are 50nm or more, and a blue system coloring agent. In [all] 100 % of the weight of constituents, the carbon black which is 50nm or more 0.2 - 1.0 % of the weight, It is the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which contains a blue system coloring agent 0.005 to 0.3% of the weight, and this hardened material shows the outstanding laser marking nature, and clear marking is obtained and it can carry out the thing of it.

[0005] A class product is explained below. Although the epoxy resin used for this invention is not

limited especially if it has two or more epoxy groups in a molecule, polyglycidyl ether of o-cresol-formaldehyde novolac, a phenol novolac mold epoxy resin, a bisphenol mold epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a TORIFE Norian methane mold epoxy resin, a triazine nucleus content epoxy resin, biphenyl mold 2 organic-functions epoxy compounds, and these modified resin are raised, for example. For the damp-proof improvement in a resin constituent, it is desirable for there to be little impurity ion, such as Cl ion as an impurity and Na ion, as much as possible, and 150 - 300 g/eq is desirable as weight per epoxy equivalent from the point of hardenability. Although a curing agent is not especially limited if it has a phenolic hydroxyl group in a molecule, phenol novolac resin, PARAKI silylene denaturation phenol resin, TORIFE Norian methane resin, and those modified resin are mentioned, for example. The point of hardenability to a hydroxyl equivalent has desirable 80 - 250 g/eq. As an inorganic filler, although fused silica powder, spherical silica powder, and crystal silica powder, an alumina, etc. can be used, the mixture of fused silica powder and spherical silica powder is especially desirable. Moreover, in order to obtain good laser mark nature, it is desirable to increase the loadings of the inorganic filler in a resin constituent, but in order to be anxious about the poor moldability by fluid fall about these loadings, it doubles with demand characteristics, and it chooses and adjusts suitably and is used. A hardening accelerator can use a using [for closure resin]-generally thing that what is necessary is to promote the reaction of an epoxy group and a hydroxyl group and just to be. For example, there are 1, 8-diazabicycloundecene, triphenyl phosphine, benzyl dimethylamine, 2-methylimidazole, etc., and it may be independent, or you may mix and use.

[0006] The carbon black and the blue system coloring agent which are used for this invention are a key on the laser mark disposition of resin mold goods, and are the point on an important technique. First, the mechanism of an YAG laser mark is explained briefly. The wavelength of YAG (yttrium, aluminum, gallium) laser is 1.06 micrometers, and if the exposure of an YAG laser is received, laser energy will change into heat the organic compound which has an absorption-of-light band with a wavelength of 1.06 micrometers, and it will be in the condition that the front face burned and flew, through the process of exoergic -> combustion -> evaporation. Although carbon black has a 1.06-micrometer absorption band, there is no absorption band in epoxy resin / curing agent / silica filler/and others, only carbon black burns / evaporates by the exposure of an YAG laser, the resin constituent from which carbon black escaped behind is exposed, and since the color of the exposed field is whitish, white printing is obtained. Namely, [0007] [need / the carbon black which absorbs the energy of an YAG laser, and burns / evaporates promptly / to be developed] Carbon black with the first special point on the technique in this invention is mentioned. The mean particle diameter of the carbon black used for this invention needs to be 50nm or more. If particle size is less than 50nm, the contrast of the part which carried out marking, and the part which does not carry out marking will be inadequate, and only indistinct marking will be obtained. Especially the printing itself was blackish and it was checked that carbon black has not fully burned / evaporated by the exposure of an YAG laser. Then, by using carbon black of 50nm or more of mean diameters, blackish [of the printing / itself] was able to be lost and was able to improve marking contrast sharply. When the particle size of carbon black becomes large, it is surmised that carbon black became that burn,/it is easy to evaporate.

[0008] Moreover, since it becomes the mold goods of the black appropriate for gray and there is a problem practically even if whenever [coloring / of the made mold goods itself] is low and increases the quantity of the content of carbon black somewhat although YAG laser mark nature is satisfactory when mean particle diameter becomes larger than 150nm, it is desirable to use carbon black with a mean particle diameter of 150nm or less desirably. Furthermore, the carbon black used for this invention needs to contain 0.2 to 1.0% of the weight in [all] 100 % of the weight of constituents. In the case of the carbon black of the conventional diameter of a granule, sufficiently black mold goods were obtained with 0.15 - 0.3 weight section extent, but it is necessary to blend a little more mostly in the carbon black used for this invention. When the particle size of carbon becomes large, it is because tinting strength declines and serves as black with the place appropriate for [black] gray whose color of mold goods is originally black. If it does not blend 0.2% of the weight or more, the contrast of a laser mark itself will fall. And if 1 % of the weight is exceeded, also by the exposure of laser light, carbon black will not be

removed enough, but printing will become black, and the effectiveness of this invention will fall. The carbon black to be used is not limited especially if it has the above-mentioned property, but in order for homogeneity to distribute in a resin constituent, it is desirable that it is a powder object. Moreover, if it is the thing of a configuration which gets loose easily even if these particles are corned, there will be especially no problem.

[0009] Furthermore, as the point on the second [of this invention] technique, it is using a blue system coloring agent together. Although the front face of the resin constituent mold goods when removing carbon black needs to be white in order to obtain white printing, after postcure, this part carries out oxidation coloring of the conventional mold goods at yellow. Therefore, although it can respond by amelioration of only carbon black in order to raise the contrast of printing, the opposite side printing itself becomes yellow and beautiful white printing is not obtained. Then, it is required to make white the color of resin constituent mold goods after removing carbon black. In order to make the color of mold goods white, it is possible to add white coloring agents, such as a titanium white. However, although immediately after shaping was white as for the color of the mold goods using the closure resin which does not contain the carbon black of coloring when white coloring agents, such as a titanium white, were examined, the YAG laser mark nature of the resin constituent when coloring it yellow like the time of a titanium white's addition after postcure, and blending carbon black was not good, either.

[0010] It found out wholeheartedly that the color of the mold goods at the time of carbon loess became white, the YAG laser mark section became white also in the mold goods when moreover containing carbon black, and contrast improved by carrying out little combination of the blue coloring agent to these problems as a result of examination. Although it was called bluing as the technique of whitening appropriate yellow to carry out little addition of the blue coloring agent, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which has the outstanding YAG laser marking nature which is not in the former was found out by combining the carbon black of this technique and the above-mentioned diameter of a large drop. The blue coloring agent used for this invention is not limited especially if it has the engine performance which colors an epoxy resin blue, but in order to distribute homogeneity in a resin constituent, it is desirable that it is powder. As a typical thing, although SHIANIRU blue, Berlin blue, ultramarine blue, in dance blue, cobalt blue, etc. are mentioned, it is not limited to this.

Furthermore, it is desirable that there are few ionicity impurities etc. as much as possible. Furthermore, as for the blue coloring agent used for this invention, it is desirable to blend 0.005 to 0.3% of the weight into [all] 100 % of the weight of constituents. Since less than 0.005 % of the weight is not enough as the effectiveness of bluing, whitening of a laser mark is not enough and printing serves as yellow. Moreover, if 0.3 % of the weight is exceeded, printing becomes blue and this cannot obtain white printing, either.

[0011] Although the epoxy resin constituent of this invention uses an epoxy resin, a curing agent, an inorganic filler, a hardening accelerator, and carbon black and a blue system coloring agent as an indispensable component, it does not interfere, even if it blends suitably various additives, such as release agents, such as flame retarders, such as a silane coupling agent, a bromine-ized epoxy resin, an antimony trioxide, and hexa bromobenzene, a natural wax, and a synthetic wax, if needed in addition to this. Moreover, in order to manufacture it, using the epoxy resin constituent for the closures of this invention as a molding material, after fully mixing an epoxy resin, a curing agent, an inorganic filler, a hardening accelerator and carbon black and a blue system coloring agent, and other additives to homogeneity by a mixer etc., melting kneading is further carried out by the hot calender roll or the kneader, and it can grind after cooling and can consider as a closure ingredient.

[0012] An example explains below example this invention concretely.

Example 1 The following constituent Orthochromatic cresol novolak epoxy resin (65 degrees C of softening temperatures, weight per epoxy equivalent 200) 18 weight sections Phenol novolak resin curing agent (100 degrees C of softening temperatures, hydroxyl equivalent 100) Nine weight sections Fused silica powder 70 weight sections Triphenyl phosphine The 0.3 weight section Carnuba wax The 0.3 weight section Silicone oil The 2.4 weight sections Carbon black A (mean particle diameter of 60nm) 0.35 weight section SHIANIRU blue Ordinary temperature mixing was carried out by the mixer,

and the 0.006 weight sections were kneaded with a 2 shaft roll at 70-100 degrees C, were ground after cooling, and were used as the molding material. The obtained molding material was tablet-ized and DIP of crepe ***** was fabricated with the low voltage transfer-molding machine on the conditions for 175-degree-C and 70kg [/mm] 2,120 seconds. Furthermore, as a postmold cure, at 175 degrees C, processing of 8 hours was performed and the mold goods for YAG laser evaluation were created. About the obtained mold goods, the YAG laser mark trial was performed on condition that the following.

[0013] YAG laser mark condition: -- laser marker: -- the NEC make and pulse type wavelength : 1.06-micrometer laser power : 2.0kV pulse width : 120microsec YAG laser mark appraisal method: -- the contrast and whiteness of printing by viewing -- check. An evaluation result is shown in Table 1.

It blended according to the formula of two to example 4 table 1, the molding material was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

It blended according to the formula of one to example of comparison 6 table 2, the molding material was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. An evaluation result is shown in Table 2.

[0014]

表 1

		実施例			
		1	2	3	4
カーボンブラック	A * 1	0.35			
	B * 2		0.9	0.4	0.4
シアニルブルー		0.006			0.100
群青			0.010		0.003
コバルトブルー				0.270	
チタンホワイト					0.020
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂		18			
フェノールノボラック樹脂		9			
熔融シリカ粉末		70			
トリフェニルホスフィン		0.3			
カルナバワックス		0.3			
シリコンオイル		2.4			
YAGレーザーマーク性	コントラスト	○	○	○	○
	印字の色	白	白	白	白
	トータルのレーザーマーク性	○	○	○	○

[Table 1] * 1 : 平均粒径60 nm、* 2 : 平均粒径85 nm

[0015]

[Table 2]

表2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
カーボンブラック	A * 1			0.15	1.5		
	B * 2					0.4	0.4
	C * 3	0.3					
	D * 4		0.5				
シアニルブルー		0.010	0.010	0.010	0.010	0.003	0.4
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂		18					
フェノールノボラック樹脂		9					
熔融シリカ粉末		70					
トリフェニルホスフィン		0.3					
カルナバワックス		0.3					
シリコンオイル		2.4					
YAGレーザーマーク性	コントラスト	△～×	△～×	△	△	○	○
	印字の色	白	白	白	灰色	黄色	青
	トータルのレーザーマーク性	×	×	△	△	△	△～×

* 1 : 平均粒径 60 nm、* 2 : 平均粒径 85 nm、* 3 : 平均粒径 45 nm、* 4 : 平均粒径 20 nm

[0016]

[Effect of the Invention] If this invention is followed, with the conventional technique, printing without **** and others which carried out the YAG laser mark will be white, and the resin constituent which has good YAG laser mark nature also with still clearer contrast will be obtained. Since good printing by the YAG laser mark is obtained at high speed when this resin constituent is used for the electrical and electric equipment and the closures of electronic parts, big effectiveness is in process compaction and reduction of cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures characterized by including a blue system coloring agent for the carbon black which is 50nm or more 0.005 to 0.3% of the weight 0.2 to 1.0% of the weight in [all] 100 % of the weight of constituents in the resin constituent which uses as an indispensable component the carbon black an epoxy resin, the (B) curing agent, (C) inorganic filler, the (D) hardening accelerator, and whose (E) mean diameter are 50nm or more, and a blue system coloring agent.

[Claim 2] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 whose maximum mean particle diameter of carbon black is 150 micrometers or less.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161878

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/29				
23/31				
C 0 8 K 3/04				
5/00	N K Y			
		8617-4M	H 0 1 L 23/ 30	R
		審査請求 未請求 請求項の数2	OL (全 5 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-303139

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 太田 賢

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 エポキシ樹脂、硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及び平均粒径が50nm以上であるカーボンブラックと青色系着色剤を必須成分とする樹脂組成物において、全組成物100重量%に対し、50nm以上であるカーボンブラックを0.2～1.0重量%、青色系着色剤を、0.005～0.3重量%含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【効果】 従来得られなかった良好なYAGレーザーマークの印字が得られるため、工程短縮、経費節減に効果がある。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、

(C)無機充填材、(D)硬化促進剤及び(E)平均粒径が50nm以上であるカーボンブラックと青色系着色剤を必須成分とする樹脂組成物において、全組成物100重量%中に、50nm以上であるカーボンブラックを0.2~1.0重量%、青色系着色剤を0.005~0.3重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】カーボンブラックの最大平均粒径が150μm以下である請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、YAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック封止された半導体デバイスは、熱硬化性もしくはUV硬化タイプの特殊なインクでマークされていたが、マーキングやその硬化に時間がかかり、更にインクの取扱いも容易でないため、最近ではレーザーマークを採用する電子部品メーカーが増加している。YAG、またはCO₂のレーザー光の短時間照射によるエポキシ樹脂成形品表面への印字は、インクによるマーキングよりも作業性に優れ、しかも短時間で終わる方法であるために、電子部品メーカーにとってはメリットが多い方法である。しかし、従来の封止樹脂組成物を用いて封止した半導体デバイスの封止成形品表面にレーザーマーキングした場合、マーキングした部分とマーキングしていない部分とのコントラストが不鮮明であり、しかも印字が黄色であるために、印字の読みとりが困難である。CO₂レーザーマークに関しては、既に効果的な着色剤が開発され、鮮明な印字が得られる半導体封止用樹脂組成物が上市されているが、YAGレーザーマークに関しては、YAGレーザーマーク性に効果的なカーボンブラックが種々研究されている。例えば、特開平2-127449号公報によると、「カーボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であるとされている。しかし、カーボンブラックが揮散した後のマーキングコントラストが未だ充分でなく、鮮明な印字は得られておらず、優れたレーザーマーク性を有する半導体封止用樹脂組成物が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、レーザーマーキング性のメカニズムの検討を行い、更に封止樹脂組成物の個々の原料にまで遡り、鋭意検討を行った結果、平均粒径が50nm以上であるカーボンブラックと、青色系着色剤を併用することによって、YAGレー

2

ザーマークのコントラスト向上に絶大な効果があることを見だし本発明に至ったものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)無機充填材、

(D)硬化促進剤及び(E)平均粒径が50nm以上であるカーボンブラックと青色系着色剤を必須成分とする樹脂組成物において、全組成物100重量%中に、50nm以上であるカーボンブラックを0.2~1.0重量%、青色系着色剤を0.005~0.3重量%含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物であり、この硬化物は優れたレーザーマーキング性を示し、鮮明なマーキングを得ることできる。

【0005】以下に各組成物について説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するものならば特に限定するものではないが、例えばオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ビスフェニル型二官能エポキシ化合物及びこれらの変性樹脂があげられる。樹脂組成物の耐湿性向上のためには、不純物としてのClイオン、Naイオン等の不純物イオンが極力少ないことが望ましく、又、硬化性の点からエポキシ当量としては150~300g/eqが望ましい。硬化剤は、分子中にフェノール性水酸基を有するものならば、特に限定するものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン樹脂及びそれらの変性樹脂が挙げられ、硬化性の点から、水酸基当量は80~250g/eqが望ましい。無機充填材として、溶融シリカ粉末、球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ等を使用することができるが、特に溶融シリカ粉末と球状シリカ粉末の混合物が望ましい。また、良好なレーザーマーク性を得るため、樹脂組成物中の無機充填材の配合量を増やすことが望ましいが、この配合量については流動性低下による成形性不良が懸念されるために要求特性に合わせ適宜選択、調整して用いられる。硬化促進剤は、エポキシ基と水酸基の反応を促進するものであれば良く、一般に封止樹脂に使用されているものを利用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等があり、単独でも混合して用いてもよい。

【0006】本発明に用いるカーボンブラック及び青色系着色剤は、樹脂成形品のレーザーマーク性向上の鍵であり、重要な技術上のポイントである。先ず、YAGレーザーマークのメカニズムを簡単に説明する。YAG(イットリウム、アルミニウム、ガリウム)レーザーの波長は、1.06μmであり、1.06μmの波長の光

3

の吸収帯を有する有機化合物は、YAGレーザーの照射を受けるとレーザーエネルギーが熱に変換し、発熱→燃焼→蒸発のプロセスを経て表面が焼け飛んだ状態となる。カーボンブラックは1.06 μ mの吸収帯を有するが、エポキシ樹脂/硬化剤/シリカフィラー/その他には吸収帯はなく、YAGレーザーの照射によりカーボンブラックのみが燃焼/蒸発し、後にはカーボンブラックの抜けた樹脂組成物が露出し、露出した面の色が白っぽいために、白い印字が得られる。即ち、YAGレーザーのエネルギーを吸収し、速やかに燃焼/蒸発するカーボンブラックの開発が必要である

【0007】本発明における技術上の第一のポイントは、特殊なカーボンブラックが挙げられる。本発明に用いられるカーボンブラックは、その平均粒径が50nm以上である必要がある。粒径が50nm未満だと、マーキングした部分とマーキングしない部分とのコントラストが不十分で、不鮮明なマーキングしか得られない。特に印字そのものが黒っぽく、カーボンブラックがYAGレーザーの照射によっても十分に燃焼/蒸発していないことが確認された。そこで平均粒径50nm以上のカーボンブラックを用いることによって、印字そのものの黒っぽさはなくなり、マーキングコントラストを大幅に向上することができた。カーボンブラックの粒径が大きくなることにより、カーボンブラックが燃焼/蒸発され易くなったと推測される。

【0008】又、平均粒径が150nmより大きくなると、YAGレーザーマーク性は問題ないが、できた成形品自体の着色度が低く、多少カーボンブラックの含有量を増量しても灰色っぽい黒の成形品となり、実用上問題があるので、望ましくは平均粒径150nm以下のカーボンブラックを用いることが好ましい。更に、本発明に用いるカーボンブラックは、全組成物100重量%中に、0.2～1.0重量%含むことを必要とする。従来の小粒径のカーボンブラックの場合、0.15～0.3重量部程度で充分黒い成形品が得られたが、本発明に用いるカーボンブラックでは、やや多めに配合する必要がある。カーボンの粒径が大きくなることにより、着色力は低下し、成形品の色が本来黒であるところが、灰色っぽい黒となるからである。0.2重量%以上配合しないと、レーザーマークのコントラスト自体が低下する。そして1重量%を超えると、レーザー光の照射によってもカーボンブラックが充分除去されず、印字が黒くなり、本発明の効果が低下する。用いるカーボンブラックは、上記の特性を有するものなら特に限定されるものではないが、樹脂組成物中に均一に分散させるためには粉体であることが望ましい。又、これら粒子は造粒されたものであっても容易にほぐれる形状のものであれば特に問題はない。

【0009】更に本発明の第二の技術上のポイントとして、青色系着色剤を併用することである。白い印字を得

4

るためには、カーボンブラックを除去した時の樹脂組成物成形品の表面が白色である必要があるが、従来の成形品は、ポストキュア後にはこの部分が黄色に酸化着色する。そのために印字のコントラストを向上させるには、カーボンブラックのみの改良で対応できるが、反面印字そのものが黄色になり、白い美しい印字は得られない。そこで、カーボンブラックを除去した後の樹脂組成物成形品の色を白くすることが必要である。成形品の色を白くするためには、チタンホワイト等の白色着色剤を添加することが考えられる。しかし、チタンホワイト等の白色着色剤について検討したところ、着色のカーボンブラックを含有しない封止樹脂を用いた成形品の色は成形直後こそ白いが、ポストキュア後にはチタンホワイトの添加時と同様に黄色に着色し、また、カーボンブラックを配合した時の樹脂組成物のYAGレーザーマーク性も良くなかった。

【0010】これらの問題に対して、鋭意検討の結果、青色着色剤を少量配合することにより、カーボンレス時の成形品の色が白くなり、しかもカーボンブラックを含有したときの成形品においてもYAGレーザーマーク部が白くなりコントラストが向上することを見いだした。黄色っぽいものを白色化する手法として、青色着色剤を少量添加することを、ブルーイングというが、この技術及び前述の大粒径のカーボンブラックを組み合わせることによって、従来にない優れたYAGレーザーマーキング性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物を見いだした。本発明に用いられる青色着色剤は、エポキシ樹脂を青く着色する性能を有するものなら特に限定するものではないが、樹脂組成物中に均一に分散させるために粉状であることが望ましい。代表的なものとしては、シアニルブルー、紺青、群青、インダンスブルー、コバルトブルー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。更にイオン性不純物等が極力少ないことが好ましい。更に本発明に用いられる青色着色剤は、全組成物100重量%中に、0.005～0.3重量%配合することが好ましい。0.005重量%未満ではブルーイングの効果が十分でないために、レーザーマークの白色化が充分ではなく、印字は黄色となる。また、0.3重量%を超えると印字が青色となり、これもまた白色の印字を得られない。

【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂、硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及びカーボンブラックと青色系着色剤を必須成分とするが、これ以外に必要なに応じてシランカップリング剤、ブロム化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、ヘキサブロムベンゼン等の難燃剤、天然ワックス及び合成ワックス等の離型剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、本発明の封止用エポキシ樹脂組成物を成形材料として、製造するには、エポキシ樹脂、硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及びカーボンブラックと青色系着色剤、その他の添加

剤をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロールまたはニーダー等で熔融混練し、冷却後粉碎して封止材料とすることができる。

* 【0012】実施例

以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

* 実施例1

下記組成物

オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂（軟化点65℃、エポキシ当量200）	18重量部
フェノールノボラック樹脂硬化剤（軟化点100℃、水酸基当量100）	9重量部
熔融シリカ粉末	70重量部
トリフェニルホスフィン	0.3重量部
カルナバワックス	0.3重量部
シリコンオイル	2.4重量部
カーボンブラックA（平均粒径60nm）	0.35重量部
シアニルブルー	0.006重量部

を、ミキサーにて常温混合し、70～100℃で二軸ロールにて混練し、冷却後粉碎し成形材料とした。得られた成形材料をタブレット化し、低圧トランスファー成形機にて175℃、70kg/mm²、120秒の条件で梨地表面のDIPを成形した。更にポストモールドキュアとして175℃で、8時間の処理を行い、YAGレーザー評価用成形品を作成した。得られた成形品について、以下の条件でYAGレーザーマーク試験を行った。

【0013】YAGレーザーマーク条件：レーザーメーカー：NEC製、パルスタイプ

波長：1.06μm

レーザーパワー：2.0kV

※パルス幅：120μsec

YAGレーザーマーク評価法：目視により印字のコントラストと白さを確認。評価結果を表1に示す。

実施例2～4

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

比較例1～6

表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表2に示す。

【0014】

【表1】

※
表1

		実施例			
		1	2	3	4
カーボンブラック	A *1	0.35			
	B *2		0.9	0.4	0.4
シアニルブルー		0.006			0.100
群青			0.010		0.003
コバルトブルー				0.270	
チタンホワイト					0.020
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂		18			
フェノールノボラック樹脂		9			
熔融シリカ粉末		70			
トリフェニルホスフィン		0.3			
カルナバワックス		0.3			
シリコンオイル		2.4			
YAGレーザーマーク性	コントラスト	○	○	○	○
	印字の色	白	白	白	白
	トータルのレーザーマーク性	○	○	○	○

*1：平均粒径60nm、*2：平均粒径85nm

【0015】

★ ★【表2】

表2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
カーボンブラック	A *1			0.15	1.5		
	B *2					0.4	0.4
	C *3	0.3					
	D *4		0.5				
シアニルブルー		0.010	0.010	0.010	0.010	0.003	0.4
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂		18					
フェノールノボラック樹脂		9					
溶融シリカ粉末		70					
トリフェニルホスフィン		0.3					
カルナバワックス		0.3					
シリコンオイル		2.4					
YAGレーザーマーク性	コントラスト	△～×	△～×	△	△	○	○
	印字の色	白	白	白	灰色	黄色	青
	トータルのレーザーマーク性	×	×	△	△	△	△～×

*1:平均粒径60nm、*2:平均粒径85nm、*3:平均粒径45nm、*4:平均粒径20nm

【0016】

【発明の効果】本発明に従うと、従来技術では得られなかったYAGレーザーマークした印字が白く、更にコントラストも明瞭である良好なYAGレーザーマーク性を*20

*有する樹脂組成物が得られる。本樹脂組成物を電気、電子部品の封止用に用いた場合、YAGレーザーマークによる良好な印字が高速で得られるので、工程短縮、経費の節減に大きな効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 63/00

識別記号

NKU

庁内整理番号

F I

技術表示箇所